

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-311839**(43)Date of publication of application : **07.11.2000**

(51)Int.Cl.

H01G 9/038
// H01M 10/40(21)Application number : **11-117966**(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**(22)Date of filing : **26.04.1999**(72)Inventor : **UE MAKOTO**
TAKEUCHI SACHIE
OURA YASUSHI
TAKEHARA MASAHIRO
CHOKAI AKIKO**(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR, AND ELECTROCHEMICAL CAPACITOR USING THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrolytic solution for an electrochemical capacitor which is superior in breakdown voltage and long-term reliability and an electrochemical capacitor where it is used.

SOLUTION: In an electrolytic solution for an electrochemical capacitor, which is formed by dissolving electrolytic salt mainly composed of quaternary ammonium salt in nonaqueous solvent, the electrolytic solution for an electrochemical capacitor has a total content of tertiary amine and tertiary ammonium salt of 2 mmol/kg or less. In the electrochemical capacitor, this electrolytic solution for an electrochemical capacitor is used, and at least one of a positive electrode and a negative electrode is a polarizable electrode whose main element is a carbonaceous material.

LEGAL STATUS[Date of request for examination] **11.05.2000**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-311839
(P2000-311839A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 G 9/038		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D 5 H 0 2 9
// H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-117968	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年4月26日 (1999.4.26)	(72) 発明者	宇恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	竹内 佐千江 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 耐電圧及び長期信頼性に優れた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタの提供。

【解決手段】 1. 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2 mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

2. 1項に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2 mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項2】 第四級アンモニウム塩がテトラフルオロホウ酸第四級アンモニウムであることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項4】 炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用いることを特徴とする電気二重層用コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。詳しくは、非水電解液中に不純物として含まれる第三級アミン及び第三級アンモニウム塩を極微量に低減させた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。電気化学キャパシタは、各種電子機器のメモリーバックアップ用や大電流を必要とする電気自動車等のパワー用として用いられる。

【0002】

【従来の技術】電気化学キャパシタとは、従来の分極性電極と電解液に生成する電気二重層のみを利用した電気二重層コンデンサの他に、電気二重層容量と共に電極の酸化還元による疑似容量を蓄電要素として取り込んだシュードキャパシタ（レドックスキャパシタ）も含む

（B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 138巻, 1539頁, 1991年）。通常の電気二重層コンデンサは、活性炭粒子をプレス成型したり、適当なバインダーと練り合わせたものを集電体金属上に塗布したり、或いは、活性炭素繊維上にアルミニウムをプラズマ溶射したものを分極性電極として用い、この二つの分極性電極を電解液とセパレータを介して対向させ、ケースの中に密封させた構造を有する。

【0003】一方、疑似容量を用いたシュードキャパシタ（レドックスキャパシタ）には、ニッケルやルテニウム等の酸化物或いはポリピロールやポリチオフェン等の導電性高分子を電極として利用することが提案されている（A. Rudgeら, Electrochim. Acta, 39巻, 273頁, 1994年）。図1に、一般的な電気化学キャパシタであり、本発明における好ましい態様である電気二重層コンデンサの断面図を示す。図

1において、1は電極、2は集電体、3はセパレータである。電解液は、電極及びセパレータに含浸されている。

【0004】この種の電気化学キャパシタに使用される電解液には、硫酸或いは水酸化カリウム水溶液等の水系電解液と、プロピレンカーボネート等の有機溶媒に四級アンモニウム塩等を溶解した非水電解液が知られている（特公昭55-41015号公報）。非水電解液を用いる電気化学キャパシタは、耐電圧を高くできるため、水系電解液を用いる電気化学キャパシタよりエネルギー密度を高くできる特徴がある。これらは、民生用電子機器のバックアップ電源として急速に普及している。特に近年、注目を集めている50F以上の静電容量を有する電気自動車等のパワー用途の電気化学キャパシタには、非水電解液を使用したものが適している。電気化学キャパシタ用の非水電解液として、プロピレンカーボネート溶媒にホウフッ化第四級アンモニウム塩（棚橋ら、電気化学、56巻、892頁、1988年）を溶解させたものが実用化されている。

20 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの電解液を使用した電気化学キャパシタは、しばしばその耐電圧及び長期信頼性に欠けることがあり、その原因については今迄知られていなかった。本発明は、耐電圧及び長期信頼性に優れた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタを提供することをその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、この原因は、電解液中に不純物、特に電解質塩由来の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩が含まれているためであり、この量を低減することにより、耐電圧の低下及びキャパシタの容量低下を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、このような不純物が電気化学キャパシタ、特に電気二重層用コンデンサの性能に影響を与えることは今迄知られていなかった。

【0007】電解質塩として用いられる第四級アンモニウム塩の代表的な製造方法としては、第三級アミンにアルキルハライドを反応させて第四級アンモニウムハライドとし、これに酸を反応させる方法、また、第三級アミンに炭酸ジエステルを反応させて炭酸モノエステルの第四級アンモニウム塩を生成させ、次いで酸を反応させて脱炭酸させる方法等が知られている。いずれの方法も第三級アミンの第四級化反応を行う工程を含むのであるが、この第四級化反応が完全に行われなかった場合、未反応の第三級アミンは、次工程で酸と反応して第三級アンモニウム塩を生成するか、或いは第三級アミンのまま、主生成物である第四級アンモニウム塩中に混入することになる。また、第三級アミンについては、第四級ア

ンモニウム塩の熱分解により生成する場合もある。第三級アミンは電解液の臭い及び着色の原因となる他、電気化学キャパシタの長期信頼性低下の原因となる。第三級アンモニウム塩のカチオンの水素原子はプロトンとして放出されやすいため、特に還元反応に対して不安定であり、電気化学キャパシタの耐電圧及び長期信頼性低下の原因となる。

【0008】本発明の要旨は、

1. 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液

2. 1項に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ、にある。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(電気化学キャパシタ用電解液) 本発明の電解液については、電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2mmol/kg以下であることが必要である。総含有率が2mmol/kgを越える場合には、耐電圧が低下したり、容量劣化が起こる。なお、総含有率は、0.5mmol/kg以下であるのが好ましく、0.1mmol/kg以下であるのが更に好ましい。

【0010】本発明の電解液に用いられる電解質は第四級アンモニウム塩を主成分とするものであり、第四級アンモニウム塩を通常、60重量%以上、好ましくは90重量%以上、特には100重量%含有する。なお、その他の電解質成分として、例えば第四級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等を含んでもよい。

【0011】本発明に用いられる第四級アンモニウム塩とは、第四級アンモニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等のようなフッ化金属イオン、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 R_fSO_3^- (但し、 R_f は炭素数1~8のフルオロアルキル基を表す) 等のアニオンとを組み合わせる塩を指す。

【0012】原料の第四級アンモニウムカチオンは、通常、第三級アミンをアルキルハライド又は炭酸ジエステルと反応させて製造されるが、生成物である第四級アンモニウムカチオンはハロゲンイオンを含まない方が好ましいため、炭酸ジエステルを用いる方法の方が好ましい。また、電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩を低減させるためには、電解質として用いる第四級アンモニウム塩中のこれらの不純物を低減させることが必要であるから、炭酸ジエステルによる第三級アミンの第四級化反応の際には、転化率を極力高めるとか、こ

の反応により得られた第四級アンモニウムカチオン中に残留する未反応第三級アミンを除去することも必要である。

【0013】炭酸ジエステルによる第三級アミンの第四級化反応を極力完全に行うためには、原料モル比、溶媒、温度、圧力、時間等の反応条件の選定が重要である。この第四級化反応は、例えば特公平7-116113号公報記載の方法に準拠して行うことができる。具体的には、溶媒としては、通常、メタノール、等のアルコールが用いられ、原料モル比は、第三級アミン/炭酸ジエステルが通常、1/5~5/1、好ましくは1/3~3/1であり、反応温度は、通常、20~200℃、好ましくは30~160℃であり、反応圧力は、常圧でも、減圧でも加圧下でもよい。なお、原料の炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル等を挙げることができるが、炭酸ジメチル等のようにアルキル基の炭素数が少ない方が第四級化反応が速やかに進行し好ましい。

【0014】また、もう一方の原料である第三級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエチル-i-プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等の脂肪族アミン類、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-n-ブチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-エチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、N-ブチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N'-ジエチルピペラジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピコリン類、N-メチルイミダゾール、キノリン、2,2'-ビピリジル等の含窒素ヘテロ環式脂肪族アミン類等を挙げることができる。

【0015】本発明に係る電解液中に混入する恐れのある第三級アミンは該第三級アミンであり、本発明に係る電解液中に混入する恐れのある第三級アンモニウム塩は該第三級アミンが HBF_4 、 HPF_6 、 HAsF_6 、 HClO_4 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 HR_fSO_3 (R_f は炭素数1~8のフルオロアルキル基) 等の酸と反応して生成した化合物である。

【0016】第四級アンモニウム塩中の第三級アミンを除去するためには、該塩を減圧下で加熱することにより含有する第三級アミンを蒸発させて除去する方法、該塩を再結晶する方法等がある。第四級アンモニウム塩中の第三級アンモニウムを除去するためには、該塩を再結晶する方法等がある。再結晶を行う際には再結晶に使用する溶媒の種類、量、晶析温度、回数等の条件が重要になる。以上の方法は単独で又は組み合わせて行っても良

い。また、第四級アンモニウム塩自身の熱分解により第三級アミンが生成する場合がある。分解温度は第四級アンモニウム塩の種類によって異なるが、塩及び電解液の取扱温度や保存温度等に留意する必要がある。

【0017】第三級アミンと炭酸ジエステルとの反応により得られる第四級アンモニウム塩のカチオンの具体例として、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、メチルトリー-n-プロピルアンモニウム、エチルトリー-n-プロピルアンモニウム、トリー-n-ブチルメチルアンモニウム、エチルトリー-n-ブチルアンモニウム、トリー-n-オクチルメチルアンモニウム、エチルトリー-n-オクチルアンモニウム、ジエチルメチル-i-プロピルアンモニウム、トリエチル-i-プロピルアンモニウム、N, N, N, N', N', N'-ヘキサメチルエチレンジアンモニウム、N, N'-ジエチル-N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアンモニウム、N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N, N-ジエチルピロリジニウム、N, N-ジメチルピペリジニウム、N-エチル-N-メチルピペリジニウム、N, N-ジエチルピペリジニウム、N-n-ブチル-N-メチルピペリジニウム、N-エチル-N-n-ブチルピペリジニウム、N, N-ジメチルヘキサメチレンイミニウム、N-エチル-N-メチルヘキサメチレンイミニウム、N, N-ジエチルヘキサメチレンイミニウム、N, N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、N-ブチル-N-メチルモルホリニウム、N-エチル-N-ブチルモルホリニウム、N, N, N', N'-テトラメチルピペラジニウム、N-エチル-N, N', N'-トリメチルピペラジニウム、N, N'-ジエチル-N, N'-ジメチルピペラジニウム、N, N, N'-トリエチル-N'-メチルピペラジニウム、N, N, N', N'-テトラエチルピペラジニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕-5-ノネニウム、5-エチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕-5-ノネニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウム、8-エチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウム、N-メチルピリジニウム、N-エチルピリジニウム、N-メチル-4-ジメチルアミノピリジニウム、N-エチル-4-ジメチルアミノピリジニウム、N-メチルピコリニウム、N-エチルピコリニウム、N, N'-ジメチルイミダゾリウム、N-エチル-N'-メチルイミダゾリウム、N, N'-ジエチルイミダゾリウム、N-メチルキノリニウム、N-エチルキノリニウム、N-メチル-2, 2'-ビピリジニウム、N-エチル-2, 2'-ビピリジニウム等を挙げることができる。

【0018】そして、第三級アミンと炭酸ジエステルと

の反応（第一工程）により得られた第四級アンモニウム塩のカチオンと HBF_4 、 HPF_6 、 HAsF_6 、 HClO_4 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 HR 、 SO_3 （但し、 R は炭素数1~8のフルオロアルキル基を表す）等の酸とを反応させる（第二工程）ことにより、本発明に用いられる第四級アンモニウム塩が得られるが、この第二工程の反応は、通常、等モルないし第四級アンモニウム塩が小過剰量、例えば1. 2倍量程度迄、反応温度、通常、0~70℃、好ましくは10~50℃、反応時間、通常、30分~5時間で常圧下で行われる。本発明で用いられる第四級アンモニウム塩として、特に好ましいのは、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート及びテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートである。以上の第四級アンモニウム塩は、単独或いは二種以上混合して使用することができる。

【0019】本発明に係る電解液の非水溶媒として、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、プロピレン酸メチル等の脂肪族モノカルボン酸エステル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、トリメチルフォスフェイト等が挙げられる。特に好ましいのは、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートである。これらは単独で又は幾つかを混合して使用してよい。

【0020】電解液中に占める溶質の含有量は、0. 1~3モル/リットルが適当であり、特に0. 5~2モル/リットルが好ましい。濃度が低すぎると、電解液の導電率が低いために内部抵抗が増大する。逆に高すぎると、低温になった時に塩が析出して不具合を生じる惧れがある。電解液中の含水量は300ppm以下、好ましくは100ppm以下、特に好ましくは30ppm以下である。含水量が300ppmを越えると電気化学的安定性が低下する。

【0021】（電気化学キャパシタ）本発明に係る電気化学キャパシタの分極性電極の主成分は、電解液に対して電気化学的に不活性で、且つ、適度な電気導電性を有することから炭素質物質が好ましく、特に、電荷が蓄積する電極界面が大きい点から、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が10m²/g以上の多孔性炭素質物質を用いることが好ましい。多孔性炭素質物質の

比表面積は、炭素質種による単位面積当りの静電容量 (F/m^2)、高比表面積化を伴う嵩密度の低下等の理由から一概には言えないが、窒素吸着法による BET 法により求めた比表面積は $30 \sim 2500 m^2/g$ が好ましく、特に、比表面積が $300 \sim 2300 m^2/g$ の活性炭は、体積当りの静電容量が大きく、好ましい。粒状の炭素質物質の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は $30 \mu m$ 以下が好ましい。

【0022】炭素質物質を主体とする分極性電極体は、共に、炭素質物質、導電剤とバインダー物質から構成される。該電極体は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、炭素質物質とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、炭素質物質とビッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合・成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体が得られる。更に、導電剤、バインダーを用いず、炭素質物質のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。また、導電剤を用いず炭素質物質とバインダーを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状又は板状の成形体、更には複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0023】該電極体に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、例えば、炭素質物質が活性炭の場合、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが、多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の $5 \sim 50\%$ 、特に $10 \sim 30\%$ 程度が好ましい。

【0024】バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ビッチ、石炭ビッチ、フェノール樹脂のうち、少なくとも一種を用いるのが好ましい。本発明に係る電気化学キャパシタの集電体は、電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。本発明に係る電気化学キャパシタのセパレータは、厚さが薄く、電子絶縁性及びイオン通過性の高い材料が好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン材料等の不織布が好適に使用される。

【0025】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例により限定されるものではない。なお、電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の含有率は液体クロマトグラフィーにより測定して求めた。

実施例 1

プロピレンカーボネート溶媒に、 1.5 モル/リットルの精製したトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート溶解して得た電解液のトリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率は 0.05 mmol/kg であった。この電解液について、耐電圧を評価するため、白金を作用極及び対極に使用し、銀/過塩素酸銀を参照極として、 5 mV/秒 の掃引速度で電圧走査を行い、作用極面積に対し、 $\pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れた時の電圧をそれぞれ酸化電位、還元電位とした。その差が大きい程高い耐電圧であることを示すものである。結果を表 1 に示す。

【0026】一方、電気化学キャパシタとしての性能を評価するため、次のように作製した。炭素質物質を水蒸気賦活処理して得られた椰子殻系活性炭粉末（比表面積 $1700 m^2/g$ 、平均粒子径 $10 \mu m$ ） 80 重量%、アセチレンブラック 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 10 重量% からなる混合物を混練した後、 50 kgf/cm^2 の圧力で加圧成型して直径 10 mm 、厚さ 0.5 mm の円盤状の成型体を得、これを分極性電極とした。この成型操作を繰り返して、同一の組成及び形状を有する分極性電極を更に一枚得た。得られた二枚の成型体を 0.1 Torr 以下の真空中、 300°C で 3 時間乾燥した後、これらを窒素ガス雰囲気グローブボックス中へ移動した。放冷後の二枚の分極性電極体（活性炭成型体）へ、上記の電解液を減圧下で含浸させた。電解液を含浸させたこれら二枚の分極性電極の間にポリエチレン製セパレータを挟み、ステンレス製ケース内にポリプロピレン製ガasket を介してかしめ封じることにより、図 1 に示すような電気化学キャパシタを得た。

【0027】初期静電容量は、得られた電気化学キャパシタに、 25°C で、 2.8 V の電圧を印加した後、 1.16 mA の定電流で放電して求めた。電気化学キャパシタの耐久性評価としては、 2.8 V の電圧を印加しながら、 70°C で 1000 時間保持した後、 1.16 mA の定電流で放電した後の静電容量を測定し、その値を初期静電容量で除した静電容量劣化率を採用した。結果を表 1 に示す。

【0028】実施例 2

実施例 1 において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が 0.2 mmol/kg であった以外は同様の電解液について得た結果を表 1 に示す。

50 実施例 3

実施例1において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が1 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0029】比較例1

実施例1において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が10 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例4

実施例1において、プロピレンカーボネート溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを重量比1:1で混合した溶媒を使用した以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0030】比較例2

実施例4において、トリエチルアミン及びトリエチルア

ンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が10 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例5

実施例1において、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの代わりにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを使用した以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

比較例3

- 10 実施例5において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの含有率が10 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表 1

	電解液		第三級アミン及び第三級アミン塩の含有率 (mmol/kg)	耐電圧 (V)		キャパシタの特性	
	電解質	非水溶媒		酸化電位	還元電位	初期容量 (F)	容量劣化率 (%)
実施例 1	$\text{Et}_3\text{MeN}+\text{BF}_4^-$	PC	0.05	2.3	-2.9	1.38	13.2
実施例 2	$\text{Et}_3\text{MeN}+\text{BF}_4^-$	PC	0.2	2.3	-2.8	1.36	13.8
実施例 3	$\text{Et}_3\text{MeN}+\text{BF}_4^-$	PC	1	2.2	-2.7	1.36	17.4
比較例 1	$\text{Et}_3\text{MeN}+\text{BF}_4^-$	PC	10	2.1	-1.5	1.32	30.6
実施例 4	$\text{Et}_3\text{MeN}+\text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	0.05	2.3	-2.9	1.38	12.6
比較例 2	$\text{Et}_3\text{MeN}+\text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	10	2.1	-1.5	1.34	25.7
実施例 5	$\text{Et}_4\text{N}+\text{BF}_4^-$	PC	0.05	2.3	-2.8	1.32	13.5
比較例 3	$\text{Et}_4\text{N}+\text{BF}_4^-$	PC	10	2.1	-1.5	1.28	29.9

PC:プロピレンカーボネート
EC:エチレンカーボネート

【0032】

【発明の効果】本発明の電解液は不純物である第三級アンモニウム塩の含有率が少ないために、耐電圧及び長期信頼性に優れており、これを用いた電気化学キャパシタは各種電子機器のメモリーバックアップ用や大電流を必要とする電気自動車等のパワー用として好適である。

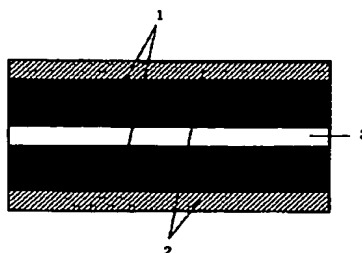
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の好ましい態様である電気二重層コンデンサの断面図。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 集電体
- 3 セパレータ

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年5月11日(2000.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が 2 mmol/kg 以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項2】 第四級アンモニウム塩がテトラフルオロホウ酸第四級アンモニウムであることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項4】 炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【手続補正2】

*【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、この原因は、電解液中に不純物、特に電解質塩由来の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩が含まれているためであり、この量を低減することにより、耐電圧の低下及びキャパシタの容量低下を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、このような不純物が電気化学キャパシタ、特に電気二重層コンデンサの性能に影響を与えることは今迄知られていなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明に用いられる第四級アンモニウム塩とは、第四級アンモニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等のようなフッ化物イオン、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 RfSO_3^- (但し、 Rf は炭素数1~8のフルオロアルキル基を表す) 等のアニオンとを組み合わせる塩を指す。

フロントページの続き

(72)発明者 大浦 靖

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 鳥海 明子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK06 AK08 AL06

AL08 AM02 AM03 AM05 AM07

HJ10